



(19) **RU** (11) **2 216 506** (13) **C1**
 (51) МПК⁷ **C 01 B 17/04, 3/06**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2002105050/12, 26.02.2002
 (24) Дата начала действия патента: 26.02.2002
 (46) Дата публикации: 20.11.2003
 (56) Ссылки: US 2979384 A, 11.04.1961. RU 2088516 C1, 27.08.1997. SU 751318 A, 23.07.1980. RU 2069172 C1, 20.11.1996. DE 3526784 A1, 29.01.1987. GB 2053171 A, 04.02.1981. US 3953587 A, 27.04.1976. US 4094962 A, 13.06.1978.
 (98) Адрес для переписки:
 630090, г.Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К. Борескова, патентный отдел, Т.Д.Юдиной

(71) Заявитель:
 Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН
 (72) Изобретатель: Старцев А.Н., Загоруйко А.Н., Бальжинимаев Б.С., Сидякин М.В., Кузнецов П.А., Ворошина О.В., Захаров И.И.
 (73) Патентообладатель:
 Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ ИЗ СЕРОВОДОРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии, а именно к способам разложения сероводорода, и может применяться для производства водорода и элементарной серы из сероводорода, а также для очистки от сероводорода промышленных газовых выбросов. Способ получения водорода и элементарной серы из сероводорода включает пропускание исходного сероводородсодержащего газа через слой твердого материала, способного адсорбировать сероводород с выделением водорода и образованием твердых серосодержащих соединений на поверхности материала, периодическую регенерацию слоя путем разложения указанных

серосодержащих соединений и выделения паров элементарной серы. Пропускание исходного сероводородсодержащего газа через слой твердого материала, способного активировать сероводород, осуществляют при температуре ниже 200°C, а регенерацию твердого материала производят путем пропускания регенерирующего газа, не содержащего сероводород или содержащего его в концентрации ниже, чем в исходном сероводородсодержащем газе. Кроме того, пропускание регенерирующего газа осуществляют с температурой не выше 350 °C. Изобретение позволяет получить высокую степень разложения сероводорода, снизить энергетические затраты на проведение процесса.

RU 2 216 506 C1

RU 2 216 506 C1

Изобретение относится к области химии, а именно к способам разложения сероводорода, и может применяться для производства водорода и элементарной серы из сероводорода, а также для очистки от сероводорода газовых выбросов.

Известен способ термического разложения сероводорода на водород и серу, включающий пропускание сероводородсодержащего газа через реакционную зону при температуре 850-1600 °С, где происходит разложение H_2S на водород и серу, и последующее охлаждение указанного газа до температуры 110-150°С для конденсации образовавшейся серы (патент США 4302434, кл. С 01 В 17/04, пр. от 11.04.80, опубл. 24.11.81).

Недостатками известного способа являются высокая температура, требуемая для достижения высокой степени разложения сероводорода; высокое потребление энергии на осуществление реакции и компенсацию возможных тепловых потерь; возможность снижения степени разложения сероводорода за счет обратного взаимодействия водорода и серы при охлаждении газа; невозможность применения способа для переработки газов, содержащих углеводороды и другие примеси, которые могут подвергаться пиролизу при высокой температуре; низкая эффективность процесса при снижении концентрации сероводорода в исходном сероводородсодержащем газе; необходимость применения специальных дорогостоящих конструктивных материалов с повышенной термостойкостью для оформления высокотемпературной реакционной зоны.

Понижение температуры, требуемой для разложения сероводорода, возможно за счет применения катализаторов. Известен способ каталитического разложения сероводорода на водород и серу, включающий пропускание сероводородсодержащего газа через слой катализатора при температуре 450-800°С (патент США 3962409, кл. С 01 В 17/04, пр. 24.10.74, опубл. 8.06.76). Достоинством способа является относительно низкая температура осуществления реакции разложения сероводорода.

Недостатком известного способа является низкая равновесная степень разложения сероводорода в указанном диапазоне температур (не более 15%).

Известен способ разложения сероводорода на водород и серу, включающий периодическое пропускание сероводородсодержащего газа через слой сорбента, содержащего сульфиды железа, кобальта или никеля, при температуре 258-536°С, которое чередуют с периодическим нагревом сорбента до температур около 700°С для его регенерации (патент США 2979384, кл. 423/573, пр. от 23.12.58, опубл. 01.04.61). Во время пропускания сероводородсодержащего газа указанные компоненты сорбента взаимодействуют с сероводородом с образованием газообразного водорода и твердых полисульфидов указанных металлов. Во время регенерации сорбента происходит термическое разложение указанных полисульфидов с образованием исходных сульфидов и паров элементарной серы.

Достоинством известного способа является возможность достижения высокой степени разложения сероводорода.

Недостатком известного способа является относительно высокая температура разложения сероводорода, дальнейшее снижение которой лимитируется малой скоростью протекания указанных химических реакций при пониженной температуре, а также высокая температура регенерации сорбента.

Перед авторами ставилась задача разработать способ разложения сероводорода на водород и серу, обеспечивающий высокую степень разложения сероводорода (до 100%) при пониженных температурах (не выше 250°С), снижение энергетических затрат на проведение способа, отказ от использования специальных термостойких материалов для изготовления оборудования, возможность вовлекать в переработку сероводородсодержащие газы сложного состава без предварительной очистки и концентрирования сероводорода.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения водорода и элементарной серы из сероводорода, включающего пропускание исходного сероводородсодержащего газа через слой твердого материала, способного адсорбировать сероводород с выделением водорода и образованием твердых серосодержащих соединений на поверхности материала, периодическую регенерацию слоя путем разложения указанных серосодержащих соединений и выделения паров элементарной серы, пропускание исходного сероводородсодержащего газа через слой твердого материала осуществляют при температуре ниже 200 °С, в качестве указанного твердого материала выбирают материал, обладающий способностью активировать сероводород при температуре ниже 200°С, а регенерацию производят путем пропускания регенерирующего газа, не содержащего сероводород или содержащего его в концентрации ниже, чем в исходном сероводородсодержащем газе и с температурой не выше 350°С.

Технический эффект предлагаемого способа заключается в достижении высокой степени разложения H_2S , при существенном снижении температур осуществления реакции разложения сероводорода (ниже 200 °С вместо 258-536°С), что позволяет упростить и удешевить оборудование для осуществления способа, существенно снизить энергетические затраты на его осуществление (в 1,5-2,5 раза), а также дает возможность переработки сероводородсодержащих газов без предварительного концентрирования H_2S , удаления из них углеводородов и других примесей.

Способ осуществляется следующим образом.

Сероводородсодержащий газ с исходной температурой ниже 200°С пропускают через слой твердого материала, обладающего одновременно адсорбционной емкостью по отношению к сероводороду и способностью активировать сероводород в этой области

температур. При этом происходит адсорбция сероводорода с образованием газообразного водорода и твердых серосодержащих продуктов адсорбции на поверхности твердого материала. Выходящий из слоя твердого материала водородсодержащий газ направляют на выделение продуктового водорода или используют каким-либо другим способом. По мере появления сероводорода в газе на выходе из слоя твердого материала пропускание сероводородсодержащего газа через слой твердого материала прекращают и пропускают через указанный слой регенерирующий газ, не содержащий сероводорода, или содержащий его в концентрации, не превышающей его концентрацию в исходном сероводородсодержащем газе, с температурой, обеспечивающей выделение паров элементарной серы из указанного слоя, но не выше 350°C. При этом происходит разложение серосодержащих продуктов адсорбции с выделением паров элементарной серы. Выходящий из слоя твердого материала регенерирующий газ охлаждают до необходимых температур для конденсации паров серы. По мере прекращения выделения паров серы из слоя твердого материала, вновь пропускают через слой твердого материала исходный сероводородсодержащий газ с температурой ниже 200°C и так далее. Для обеспечения непрерывности способ ведут параллельно в не менее чем двух слоях твердого материала, в каждом из которых попеременно чередуются режимы пропускания исходного сероводородсодержащего газа и регенерирующего газа.

Основным преимуществом заявляемого способа является возможность проведения адсорбции сероводорода с выделением водорода при низкой температуре (например, комнатной), что в свою очередь, позволяет перерабатывать сероводородсодержащий газ без предварительного нагрева, обеспечивая снижение энергетических затрат на осуществление способа и минимизацию использования дорогостоящей и громоздкой теплообменной аппаратуры. Кроме того, в этом случае в переработку вовлекается только сероводород, и исключаются нежелательные побочные реакции других компонентов и примесей сероводородсодержащего газа (углеводородов, органических соединений и пр.), что позволяет перерабатывать исходные газы с низкой концентрацией сероводорода и сложным составом без предварительного концентрирования и очистки сероводорода. При этом разделение во времени стадий адсорбции сероводорода с выделением водорода и регенерации твердого материала с выделением серы позволяет сдвигать равновесие реакции разложения сероводорода в сторону образования водорода и серы и достигать степени превращения сероводорода, существенно превышающей теоретический равновесный уровень для осуществления реакции в одну стадию. Проведение регенерации твердого материала в потоке регенерирующего газа обеспечивает быстрый и равномерный нагрев слоя, в результате чего температура регенерации существенно понижается по сравнению с прототипом. Это также

способствует снижению энергозатрат и минимизации теплообменного оборудования. Кроме того, реализация способа при невысоких в целом температурах позволяет использовать для создания установки общепринятые конструкционные материалы вместо специальных термостойких сталей, что существенно снижает ее стоимость. Дополнительным преимуществом осуществления способа при невысокой температуре является образование серы в форме молекул S_6 и S_8 вместо S_2 (характерных для высоких температур), что существенно улучшает тепловой баланс реакции разложения сероводорода и способствует дальнейшему снижению энергозатрат, суммарное уменьшение которых по сравнению с прототипом может составлять 1,5-2,5 раза.

Пример 1.

Переработке подвергается газ, содержащий 3% об. сероводорода, а также азот, углекислый газ, метан и пары воды. Указанный газ пропускают при температуре 25°C через слой гранулированного графитоподобного углеродного материала, представляющего собой трехмерную углеродную матрицу с объемом пор 0,2-1,7 см³/г, образованную ленточными слоями углерода толщиной 100-10000 Å и с радиусом кривизны 100-10000 Å, обладающую истинной плотностью, равной 1,80-2,10 г/см³, рентгеновской плотностью 2,112-2,236 г/см³ и пористой структурой с распределением пор с максимумом в диапазоне 200-2000 Å (патент США 4978649, кл.С 01 В 31/10, пр. от 19.04.89, опубл. 18.12.90), при этом выходящий из слоя указанного материала газ содержит водород в концентрации до 3%, а также азот, углекислый газ, метан и пары воды. Через 15 минут после начала пропускания сероводородсодержащего газа, когда в выходящем из слоя указанного материала газе начинает снижаться концентрация водорода, а также появляется непрореагировавший сероводород, прекращают пропускание сероводородсодержащего газа и начинают пропускание регенерирующего газа, содержащего азот, метан и углекислый газ, с температурой 150°C. Выходящий из слоя материала регенерирующий газ охлаждают для конденсации содержащихся в нем паров серы. Пропускание регенерирующего газа осуществляют в течение 30 минут, после чего вновь производят пропускание сероводородсодержащего газа и так далее.

Пример 2.

Переработке подвергается газ, содержащий 5 об.% сероводорода, а также азот, кислород и смесь легких углеводородов. Указанный газ пропускают при температуре 0 °C через слой дисульфида молибдена MoS₂, выпущенного фирмой Aldrich в качестве химического реактива. Выходящий из слоя указанного материала газ содержит водород в количестве 5 об.%, а также азот, кислород и смесь легких углеводородов, сероводород отсутствует. Через 40 минут после начала пропускания сероводородсодержащего газа на выходе из

слоя указанного материала является сероводород, поэтому подачу исходного газа прекращают и начинают подавать регенерирующий газ CO_2 при температуре 175°C . Регенерацию проводят в течение 15 минут, затем через слой указанного материала дисульфида молибдена MoS_2 вновь начинают подачу исходной смеси газов, содержащих сероводород при 0°C . Данный цикл разложение сероводорода - регенерация твердого материала осуществляют несколько раз без потери качества газа, выходящего из слоя твердого материала.

Пример 3.

Переработке подвергается газ состава, аналогичного указанному в примере 1. Указанный газ пропускают при температуре 30°C через слой материала, содержащего сульфиды переходных металлов (например - никеля, кобальта или железа), нанесенных на пористый носитель. Сероводород на выходе из слоя отсутствует в течение 20 минут, при этом наблюдается выделение водорода. После появления в выходящих газах сероводорода прекращают пропускание сероводородсодержащего газа и начинают пропускание регенерирующего газа, содержащего азот, метан и углекислый газ, с температурой 250°C . Выходящий из слоя материала регенерирующий газ охлаждают

для конденсации содержащихся в нем паров серы. Пропускание регенерирующего газа осуществляют в течение 15 минут, после чего вновь производят пропускание сероводородсодержащего газа и так далее.

Формула изобретения:

Способ получения водорода и элементарной серы из сероводорода, включающий пропускание исходного сероводородсодержащего газа через слой твердого материала, способного адсорбировать сероводород с выделением водорода и образованием твердых серосодержащих соединений на поверхности материала, периодическую регенерацию слоя путем разложения указанных серосодержащих соединений и выделения паров элементарной серы, отличающийся тем, что пропускание исходного сероводородсодержащего газа через слой твердого материала осуществляют при температуре ниже 200°C , в качестве указанного твердого материала выбирают материал, обладающий способностью активировать сероводород при температуре ниже 200°C , а регенерацию производят путем пропускания регенерирующего газа, не содержащего сероводород или содержащего его в концентрации ниже, чем в исходном сероводородсодержащем газе с температурой не выше 350°C .